



Bescheinigung

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Etherisocyanaten"

am 25. September 1995 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig das Symbol C 07 C 265/00 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 17. Juni 1996

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Aktenzeichen: 195 35 506.7

Mackus

"Express Mail" mailing label number
"Express Mail" mailing label number
Date of Deposit September 13, 1996
I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner of Patents and Trademarks. Washington, D.C. 20231
Donna J. Veatch
(Name of person making paper or fee)

Verfahren zur Herstellung von Etherisocyanaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Etherisocyanaten durch Phosgenierung von Etheraminen in der Gasphase.

Ethergruppen enthaltene Isocyanate sind seit langem bekannt (z.B. Annalen der Chemie, 562 (1949), 83 ff). Die Verbindungen sind jedoch in der Regel nur in schlechter Ausbeute und Reinheit zugänglich.

Bei der Umsetzung von Etheraminen werden häufig durch Etherspaltung chlorierte

Produkte erhalten (US-A 3 267 122). So wird z.B.

H₂N(CH₂)₃-O-(CH₂)₄-O-(CH₂)₃NH₂ bei der Umsetzung mit COCl₂ in

OCN(CH₂)₃Cl gespalten (Zitat: Angew. Chem., A 59 (1949), 271). Nur aliphatische Etheramine deren HCl-Salze in Chlorkohlenwasserstoffen löslich sind, z.B.

C₄H₉-O-(CH₂)₃NH₂, konnten unterhalb 80°C zu Etherisocyanaten umgesetzt werden (Annalen der Chemie, 562 (1949), 105). Die Ausbeute an Isocyanat beträgt nur 86 % d.Th. Außerdem war es notwendig, vor der Phosgenierung das Amin in das Aminhydrochlorid zu überführen. Methoxypropylamin-hydrochlorid spaltet bei 140-150°C in 1-Chlornaphthalin mit Phosgen zu ca. 80 % in 3-Chlorpropylisocyanat (Annalen der Chemie, 562 (1949), 104).

Spezielle Etherisocyanate können durch einfache Basenphosgenierung in Ausbeuten bis zu ca 80 % hergestellt werden (z.B. DE-A 1 154 092). Die Produkte weisen allerdings einen sehr hohen Restchlorgehalt (um 0,1 %) auf. Ein derartig höher Chlorgehalt der Diisocyanate steht häufig einem problemlosen Einsatz der Produkte, beispielsweise für die Bereitstellung nicht vergilbender Lackrohstoffe, im Wege.

Weiterhin müssen hierbei die jeweiligen Hydrochloride der Amine bzw. Carbaminate eingesetzt werden. Die Handhabung derartiger, heterogener Reaktionsmischungen bereitet erhebliche Schwierigkeiten und steht einer problemlosen, kostengünstigen Produktion der Isocyanate entgegen.

Weiterhin sind Ethergruppen enthaltende (Poly)isocyanate durch nucleophile Substitution organischer Halogenide mit Metallcyanaten zugänglich (z.B. JP 50 036 424; Arch. d. Pharm., 302 (1969), 617; DE-A 2 031 291).

10

15

Der hierbei auftretende Salzanfall sowie die meist niedrigen Umsetzungsraten stehen einer industriellen Verwertung des Verfahrens, auch unter ökologischen Gesichtspunkten, im Wege.

Weiterhin wurde zur Darstellung von Ether(poly)isocyanaten die Umsetzung von Ether(poly)aminen mit niedermolekularen Alkylisocyanaten vorgeschlagen, wobei anschließend durch thermische Zersetzung der entstandenen Harnstoffe und Alkylaminabtrennung die Ether(poly)isocyanate erhalten werden ("Umisocyanatisierung", vgl. z.B. DE-A 32 32 917). Dieses Verfahren hat jedoch mehrere Nachteile: einerseits fällt ein Nebenprodukt an, das entsorgt werden muß, andererseits verbleiben, insbesondere wenn die Ether(poly)isocyanate nicht durch anschließende Reinigungsverfahren aufgearbeitet werden können, beträchtliche Harnstoffanteile im Produkt und schließlich ist die "Umisocyanatisierung" eine typische Gleichgewichtsreaktion und daher schwer quantitativ durchführbar.

Ethergruppen enthaltende Isocyanate können auch durch Curtius-Umlagerung entsprechender Carbonsäureazide hergestellt werden, (z.B. J. prakt. Chem., 335 (1993), 294 und dort zit. Literatur), jedoch nur im Labormaßstab.

Wie beispielsweise in der DE-A 1 165 580 dargelegt, sind Ethergruppen enthaltende Polyisocyanate u.a. unter dem Aspekt ihrer Anwendung auf dem Lackund Beschichtungsmittelsektor durchaus interessant.

- Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, einen einfachen Zugang zu Ethergruppen enthaltenden Isocyanaten zu finden, der es ermöglicht, in hohen Ausbeuten, ohne nennenswerte Produktverluste, beispielsweise durch Etherspaltung in Kauf nehmen zu müssen, qualitativ hochwertige, Ethergruppen enthaltende Isocyanate zur Verfügung zu stellen.
- Es wurde nun gefunden, daß Ethergruppen enthaltende Mono- und Polyamine in sehr guten Ausbeuten und mit hoher Reinheit zu den entsprechenden Isocyanaten umgesetzt werden können, ohne daß eine Etherspaltung eintritt, wenn diese in der Gasphase bei dem angewandten Druck im Temperaturbereich von 50-800°C, bevorzugt 100-550°C, in Abhängigkeit von ihrem Siedepunkt, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Trägergases, mit Phosgen in der Gasphase umgesetzt werden.

10

15

20

30

Dies ist umso überraschender, da bekannt ist, daß die Etherspaltung der Etheramine bei höheren Temperaturen immer stärker in den Vordergrund tritt. So wird bei der Phosgenierung von 3-Methoxypropylamin in Toluol als Lösungsmittel unterhalb 110°C ein Gemisch von 3-Methoxypropylisocyanat und infolge Etherspaltung 3-Chlorpropylisocyanat gebildet, während bei höheren Temperaturen, beispielsweise bei 140-150°C in Chlornaphthalin als Lösungsmittel, im wesentlichen nur noch 3-Chlorpropylisocyanat entsteht (Annalen der Chemie, 562 (1949), 83).

In der DE-A 1 793 329 wird zwar eine Kaltphasen-Heißphasen-Phosgenierung in Lösung zur Herstellung von Ether(poly)isocyanaten vorgeschlagen, wobei angeblich keine oder nur wenig Etherspaltung auftritt, die realisierten Ausbeuten an Isocyanat belaufen sich jedoch nur auf 60-75 % d.Th., sofern es sich um ein (durch Destillation) erhaltenes Produkt handelt. Der Chlorgehalt der Produkte liegt mit 400-2000 ppm außerdem für viele Anwendungen, insbesondere auf dem Lackund Beschichtungsmittelsektor, viel zu hoch.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Ether(poly)isocyanaten aus Ether(poly)aminen, dadurch gekennzeichnet, daß Ether(poly)amine
mit der mindestens stöchiometrischen Menge, bezogen auf die NH₂-Gruppe(n),
Phosgen bzw. entsprechenden Mengen eines Phosgen freisetzenden Stoffes
umgesetzt werden, wobei die Reaktion nahe oder oberhalb des Siedepunktes des
Ausgangs(poly)amin(gemisch)es bei dem angewandten Druck im Temperaturbereich von 50 bis 800°C, bevorzugt 100 bis 550°C, in der Gasphase durchgeführt
wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als Etheramine Verbindungen der 25 Formel (I) eingesetzt

$$X(-R^1-O-R^2-NH_2)_n$$
 (1),

wobei

X für H, NH_2 oder $C(R^3)_{4-n}$ steht,

R¹, R² und R³ für gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls verzweigte, gegebenenfalls mit Cl, Br, substituierte, gegebenenfalls Heteroatome (N, O,

S) aufweisende C_1 - C_{10} -Alkyl-, C_3 - C_{24} -Cycloalkyl, C_7 - C_{24} -Aralkyl-, C_6 - C_{24} -Reste stehen und R^1 kann auch für eine direkte Bindung von X zum an R^2 -gebundenen Ethersauerstoffatom stehen

und

10

15

25

30

5 n für die Zahl 1, 2 oder 3 steht.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nach einer an sich bekannten Methode, z.B. nach der EP-A 0 570 799 oder der DE-A 4 412 327 durchgeführt. Die Reaktionspartner werden nahe oder oberhalb der Siedetemperatur des Ausgangsamin-(gemisch)es in geeigneten Reaktoren eingeführt, vermischt und miteinander umgesetzt. Die Temperaturen hierfür liegen, abhängig vom gewählten Druck, zwischen 50 und 800°C, vorzugsweise zwischen 100 und 550°C. Das Verfahren wird in einem Druckbereich von 10 mbar bis 5 bar, vorzugsweise 200 mbar bis 3 bar durchgeführt.

Die Zuführung der Reaktionskomponenten bei der Gasphasenphosgenierung kann gegebenenfalls in Gegenwart bei der Phosgenierreaktion inerter Zusatzstoffe wie z.B. Trägergase, erfolgen. Als Trägergase können Stickstoff, Argon oder andere inerte Gase und Dämpfe technisch verfügbarer Lösungsmittel wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzole, Xylole, Chlornaphthaline, Decanhydronaphthalin etc. eingesetzt werden.

Das bei der Phosgenierung eingesetzte Phosgen wird, bezogen auf die primären Aminogruppen des Ausgangsamin(gemisch)es, stöchiometrisch oder im Überschuß eingesetzt. Im allgemeinen genügt eine Phosgenmenge die 100 - 300 % der Theorie, vorzugsweise 100 - 200 % der Theorie, beträgt.

Nach Umsetzung werden durch Abkühlung des Gasstromes bis zu einer Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur der entsprechenden, intermediären Carbamidsäurechloride die erfindungsgemäßen Etherisocyanate erhalten und nach bekannten Verfahren wie z.B. Destillation, Kristallisation, Extraktion, Dünnschichtdestillation usw., rein isoliert, bzw. als Rohprodukt(lösung) erhalten.

Die Amine, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in die entsprechenden Isocyanate überführt werden, können beispielsweise

10

15

- durch Alkoxylierung von Wasser oder anderer, gegebenenfalls poly-, OHfunktioneller Verbindungen wie Alkohole, Phenole und/oder Carbonsäuren sowie anschließende Aminierung (z.B. FR-A 1 361 810),
- durch Polymerisation von Tetrahydrofuran und, gegebenenfalls nach weiterer Umsetzung mit Alkylenoxid, anschließende Behandlung wie unter (1) beschrieben,
- durch Cyanethylierung von Wasser und anschließende Hydrierung zum Bis (3-amino-propyl)ether (z.B. DRP 731 708) oder durch Cyanethylierung anderer, gegebenenfalls poly-, OH-funktioneller Verbindungen, insbesondere von Di- und Triolen, sowie anschließende Hydrierung

erhalten werden.

Die Verwendbarkeit von Ethergruppen enthaltenden Mono- sowie Polyaminen in der erfindungsgemäßen Phosgenierreaktion wird im wesentlichen durch deren Dampfdruck beim angewandten Druck festgelegt. Bei besonders hochsiedenden Verbindungen kann es deshalb von Vorteil sein, sie als Azeotrope mit anderen Stoffen in die Phosgenierreaktion einzubringen oder ein Trägergas für die Zufuhr der Aminkomponente in den Reaktionsraum einzusetzen.

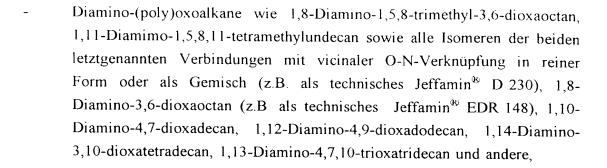
Typische Beispiele geeigneter (Poly)amine der Formel (I), die rein oder als Gemische eingesetzt werden können sind:

- Alkyl-aminoalkylether wie Aminomethyl-methyl-ether, Aminomethyl-ethylether, Aminomethyl-propylether (auch Isomere), 1-Aminoethyl-methylether, 2-Aminoethyl-methylether, Aminopropyl-methylther (auch Isomere) usw.
- Diaminooxoalkane wie 1,1'-Bis(aminomethyl)ether, 1,1'-Bis(aminoethyl)ether, 1,2'-Bis(aminoethyl)ether, 2,2'-Bis(aminoethyl)ether sowie technische Gemische der drei letztgenannten Diamine, (Bis(amino-n-propyl)ether (alle Isomeren, gegebenenfalls als Gemisch), Bis(amino-iso-propyl)ether (alle Isomeren, gegebenenfalls als Gemisch), Amino-n-propyl-(amino-iso-propyl)ether (auch Isomere, gegebenenfalls als Gemisch) usw.

10

20

25



- Triamino-(poly)oxoalkane, z.B. 1,7-Diamino-2,6-dioxa-4-aminomethoxy-heptan, 1-Amino-2-oxa-3,3-bis(aminomethoxy)hexan, 1,9-Diamino-3,7-dioxa-5-(1-amino-2-ethoxy)-nonan, 1-Amino-3-oxa-4,4-bis(1-amino-2-ethoxy)heptan, 1,11-Diamino-4,8-dioxa-6-(1-amino-5-oxabutyl)undecan, 1-Amino-4-oxa-5,5-bis(1-amino-5-oxabutyl)octan sowie Gemische der vorstehend genannten Mono-, Di- sowie Triamine.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Isomerengemisch aus 2-(2-Isocyanatopropoxy)-1-propylisocyanat, 1,1'-Oxydi-2-propylisocyanat und 2,2'-Oxydi-1-propylisocyanat ('Dipropylenglykoldiisocyant', Isomerengermisch) ist neu.

Die erfindungsgemäß hergestellten Etherisocyanate sind wertvolle Rohstoffe zur Herstellung von, gegebenenfalls geschäumten, Polyurethanen, Klebstoffen, Beschichtungsmitteln, Emulgatoren, Verdickungsmitteln, oligomeren Isocyanatmodifizierungsprodukten wie z.B. Uretdion-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Biuret-, Urethan- sowie Allophanat-haltigen Polyisocyanaten sowie von Hilfsmitteln wie sie z.B. für die Naßfestausrüstung von Papier und anderer Zelluloseprodukte verwendet werden. Sie finden u.a. Verwendung als Rohstoff zur Herstellung und/oder Formulierung von Wirkstoffen, Pharmazeutika u.a. wie z.B. in der DE-A 3 232 917 beschrieben.

Beispiele

alle Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

5

10

15

20

25

30

2-(2-Isocyanatopropoxy)-1-propylisocyanat, 1,1'-Oxydi-2-propylisocyanat und 2,2'-Oxydi-1-propylisocyanat ('Dipropylenglykoldiisocyanat', Isomerengemisch)

In ein auf 400°C erhitzes Mischrohr von 2,5 mm Durchmesser und 17,5 mm Länge mit nachgeschalteter Kondensationsstufe und anschließendem, Aktivkohlegefüllten COCl₂-Adsorptionsturm, strömen kontinuierlich durch eine in das Mischrohr ragende Düse 2,5 mol/h COCl₂, das in einem vorgeschalteten Wärmetauscher bei 950 mbar auf 420°C erwärmt wurde. Durch den Ringspalt zwischen Düse und Mischrohr werden simultan in einer Dosiergeschwindigkeit von 1 mol/h ein auf 320°C erwärmtes Amingemisch, erhalten durch katyltische Druckaminierung von technischem Dipropylenglykol (ca. 50 % 2-(2-Hydroxypropoxy)-1propanol, ca. 40 % 1,1'-Oxydi-2-propanol und ca. 10 % 2,2'-Oxydi-1-propanol) mit einem Siedebereich von 72-78°C bei einem Druck von 7,5 mbar, sowie 0,1 mol/h trockener Stickstoff als Verdunnungsmittel in den Reaktionsraum eingeleitet. Durch Anlegen eines Unterdruckes am Ende der Kondensationsstufe wird im Mischrohr ein Druck von ca. 350 mbar aufrecht erhalten. Das heiße, den Reaktionsraum verlassende Reaktionsgemisch wird in einer Kondensationsstufe durch 1,2-Dichlorbenzol geleitet, das bei 150-160°C gehalten wird. Hierbei erfolgt die selektive Kondensation der gebildeten Diisocyanate. Aus dem die Waschstufe durchlaufenden, im wesentlichen Stickstoff, HCl und überschüssiges COCl, enthaltenden Gasgemisch wird in dem Adsorptionsturm COCl₂ abgetrennt. Das Diisocyanatgemisch wird destillativ in reiner Form gewonnen (Kp = $95^{\circ}\text{C}/0,05 \text{ mbar}, n_D = 1,4393/20^{\circ}\text{C})$ und fällt als farblose Flüssigkeit mit einem gemäß DIN 53 185 titrierten NCO-Gehalt von 45,4 % (theoret.: 45,6 %). Die Ausbeute an reinem, destillierten Diisocyanatgemisch beträgt 98,2 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes Diamingemisch, bei einer gaschromatographisch bestimmten Reinheit von 99,7 % und einem Gehalt an hydrolysierbarem Chlor von 43 ppm.

Beispiel 2

1,8-Diisocyanato-3,6-dioxaoctan

2,5 kg (16,87 mol) 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctan der Fa. Aldrich bzw Jeffamin[®] EDR 148 werden wie in Beispiel 1 angegeben in das Diisocyanat überführt und letzteres wie angegebenen isoliert.

Ausbeute 3360 g = 99,5 % d. Th., Reinheit (GC): 99,8 %, NCO-Gehalt gemäß DIN 53 185: 42,0 % (theoret.: 42,0 %), HC-Gehalt: 48 ppm. Kp: 95°C/0,5 mbar.

Beispiel 3

5

1,12-Diisocyanato-4,9-dioxadodecan

2,5 kg (12,24 mol) 1,12 Diamino-4,9-dioxadocecan der Fa. Aldrich werden wie in Beispiel 1 angegeben in das Diisocyanat überführt und letzteres wie angegeben isoliert.

Ausbeute: 3056 g = 97,4 % d Th., Reinheit (GC): 99,5 %, NCO-Gehalt gemäß DIN 53 185: 32,9 % (theoret.: 33,0 %), HC-Gehalt: 34 ppm. Kp: $83^{\circ}\text{C}/0,2 \text{ mbar}$.

15 Beispiel 4

- 1,3-Bis-(3-isocyanatopropoxy)-2,2-dimethylpropan
- 2,5 kg (11,45 mol) 1,3-Bis(3-aminopropoxy)-2,2-dimethylpropan werden wie in Beispiel 1 angegeben in das Diisocvanat überführt und letzteres wie angegeben isoliert.
- 20 Ausbeute 3067 g = 99,1 % d. Th, Reinheit (GC): 99,8, NCO-Gehalt gemäß DIN 53 185: 31,0 % (theoret.: 31,1 %), HC-Gehalt: 24 ppm. Kp: 108°C/0,1 mbar.

Beispiel 5

5

10

15

20

3-Methoxypropylisocyanat

1 000 g (11,2 mol) 3-Methoxypropylamin der Fa. Aldrich werden wie in Beispiel 1 angegeben in das Isocyanat überführt und letzteres wie angegeben isoliert.

Ausbeute: 1250 g = 96,8 % d. Th., Reinheit (GC): 99,1, NCO-Gehalt gemäß DIN 53 185: 36,5 % (theoret.: 36,50 %), HC-Gehalt: 44 ppm. Kp: 55°C /20 mbar.

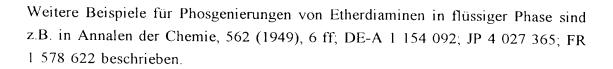
Die Identität aller aufgeführten Verbindungen folgt weiterhin aus IR-, ¹H-NMR, ¹³C-NMR- sowie massenspektroskopischen Untersuchungen und den Resultaten der Elementaranalyse.

Vergleichsbeispiele (Flüssigphosgenierung)

In einer Vierhalskolbenrührapparatur mit aufgesetztem Rückflußkühler, Innenthermometer, Tropftrichter und Einleitungsrohr werdem 440 g Monochlorbenzol bei 5°C mit 330 g Phosgen vermischt und anschließend eine Lösung von 71,5 g des in Beispiel 1 aufgeführten Diamingemisches in 900 g Monochlorbenzol über einen Zeitraum von 90 min zugetropft.

Anschließend wird unter Rühren langsam auf 90°C Innentemperatur bei gleichzeitiger Phosgeneinleitung (ca. 1 mol/h) erwärmt und mehrere Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Ein völliges Aufklaren des Reaktionsgemisches konnte nicht erreicht werden. Nach Ausblasen des überschüssigen Phosgens mit Stickstoff, Filtration und destillativer Aufarbeitung wurden 19,5 g (19,6 % d.Th.) einer leicht gefärbten Flüssigkeit mit einem Siedebreich von 80-85°C/0,07 mbar und einem NCO-Gehalt gemäß DIN 53 185 von 45,2 % erhalten.

Weder durch Variation des Lösungsmittel (1,2-Dichlorbenzol bzw. Toluol: 34 % bzw. 22,3 d.Th. an Diisocyanat erhalten) noch durch Überführung des Diamingemisches in das Dihydrochlorid bzw. Bis(carbaminat) (15,3 bzw 27,6 % an Diisocyanat erhalten) konnte die Diisocyanatausbeute wesentlich erhöht werden. Der Restchlorgehalt der Produkte lag in keinem Fall unter 0,1 %





15

- 1. Verfahren zur Herstellung von Ether(poly)isocyanaten aus Ether(poly)aminen, dadurch gekennzeichnet, daß Ether(poly)amine mit der mindestens
 stöchiometrischen Menge, bezogen auf die NH₂-Gruppe(n), Phosgen bzw.
 entsprechenden Mengen eines Phosgen freisetzenden Stoffes umgesetzt
 werden, wobei die Reaktion nahe oder oberhalb des Siedepunktes des
 Ausgangs(poly)amin(gemisch)es bei dem angewandten Druck im
 Temperaturbereich von 50 bis 800°C in der Gasphase durchgeführt wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Etheramine Verbindungen der Formel (I)

$$X(-R^1-O-R^2-NH_2)_n$$
 (I)

eingesetzt werden, wobei

X für H, NH_2 oder $C(R^3)_{4-n}$ steht,

R¹, R² und R³ gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls verzweigte, gegebenenfalls substituierte, gegebenenfalls Heteroatome (N, O, S) aufweisende C₁-C₁₀-Alkyl-, C₃-C₂₄-Cycloalkyl, C₇-C₂₄-Aralkyl-, C₆-C₂₄-Reste stehen und R¹ kann auch für eine direkte Bindung von X zum an R²-gebundenen Ethersauerstoffatom stehen

und

- n für die Zahl 1, 2 oder 3 steht.
 - Isomerengemisch erhältlich nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus 2-(2-Isocyanatopropoxy)-1-propylisocyanat, 1,1'-Oxydi-2-propylisocyanat und 2,2'-Oxydi-1-propylisocyanat ('Dipropylenglykoldiisocyanat', Isomerengemisch) besteht.
- Verwendung des Isomerengemisches gemäß Anspruch 3 zur Herstellung von gegebenenfalls geschäumten Polyurethan-Kunststoffen, Lacken und



Beschichtungsmitteln sowie als Zwischenprodukt zur Herstellung oder Formulierung von Wirkstoffen.



Verfahren zur Herstellung von Etherisocyanaten

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Etherisocyanaten durch Phosgenierung von Etheraminen in der Gasphase.

